THIERRY BRIERE

http://www2.univ-reunion.fr/~briere

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse http://www2.univ-reunion/~briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat…

L3 – CHIMIE EXPERIMENTALE

CHIM 361

T.P de CHIMIE

THERMODYNAMIQUE et CINETIQUE CHIMIQUE

Responsable : Thierry BRIERE

Table des matières

T.P N°7 : Mesure de la solubilité d'un corps en fonction de la temperature
Oral : Diminution du pouvoir oxydant du fer III en milieu fluorure.....3

T.P N°8 : Coefficient de partage et etude d'equilibre chimique
Oral : Réaction acide-base, formation et redissolution d'un précipité.....6

T.P N°9 : Préparation de complexes du cobalt (III)
Oral : Dosages conductimetriques.....9

T.P N°10 : Etudes cinetiques des oxydations de l'éthanol et de l'acide oxalique par l'ion permanganate
Oral : Tests de reconnaissance du noyau aromatique 12

T.P N°11 : Etude cinetique de la saponification d'un ester
Oral : Mesure de Ks à l'aide d'une pile.....18

T.P N°12 : Polarimetrie-Loi de Biot- Cinétique de l'inversion du saccharose
Oral : Caractérisation des sucres.....22

PRELIMINAIRES

Ces travaux pratiques de chimie comportent 6 séances. La durée de chaque séance est de 5 heures. Ils sont destinés à fournir un arsenal expérimental pouvant être réutilisées en totalité ou en partie à l'occasion des épreuves de montage des différents concours de recrutement d'enseignants, ainsi qu'à compléter les savoir-faire expérimentaux déjà rencontrés les années précédentes.
Il est nécessaire de lire et de comprendre le protocole opératoire avant chaque séance, de telle manière que chaque opération proposée prenne un sens. Dans le cas où une difficulté d'interprétation expérimentale ou théorique se pose, il ne faut pas hésiter à demander une explication en posant la question à l'enseignant.
La notation sera basée sur deux types d'épreuves:

- **un examen oral** de TP (coeff 1)

Il consiste en la présentation devant le jury d'une manipulation de chimie. Les manipulations correspondant à chaque T.P sont indiquées en ***italique*** dans le titre de celui-ci.

Le candidat doit montrer sa maîtrise théorique et expérimentale du sujet traité.
Il réalisera le montage proposé pendant **15 minutes environ**, après un temps de préparation de 30 minutes environ.

Après avoir présenté succinctement le but recherché, il effectuera la manipulation en commentant les différentes techniques mises en oeuvre, il mesurera des grandeurs physiques, qu'il confrontera, si possible, à celles couramment vérifiables au laboratoire(voir handbook of chemistry), puis il exposera une interprétation théorique de l'expérience ainsi réalisée.
Enfin, il concluera en indiquant une généralisation et/ou une (ou des) application(s) de cette expérience.

Quelques questions sur le sujet abordé, ou un sujet voisin lui seront posées par le jury.

Chaque partie fera l'objet d'une notation.

- **une épreuve écrite** d'une durée de 2h, portant sur l'exploitation des résultats et sur la compréhension du protocole réalisé en relation avec les notions théoriques correspondantes (coeff 2).

Tous les calculs sont à faire de préférence le jour même de la séance de T.P.

Une auto-correction sera possible par le biais du micro-ordinateur disponible dans la salle Informatique. Cela vous permettra de vérifier l'exactitude de vos calculs.

T.P N°7 : **Mesure de la solubilité d'un corps en fonction de la temperature**
Oral : D*iminution du pouvoir oxydant du fer III en milieu fluorure.*

MANIPULATION :

On mesure la solubilité de l'acide oxalique dans l'eau à 5 températures par dosage de la solution saturée. A l'équilibre thermique, la solution doit être en présence de solide.

- Préparation des solutions saturées aux 5 températures fixées :

On dispose d'une solution saturée (erlenmeyer de 1 litre) à la température ambiante, et on réalisera la mesure des 4 couples (T, c) par dosage des solutions suivantes:

1) Prélever dans un petit erlenmeyer environ 50 à 100 ml de cette solution ; cet erlenmeyer est mis dans la glace.

2) Chauffer sur la plaque électrique la solution saturée restante, à une température supérieure de 5° environ à la température ambiante, prélever à nouveau environ 50 à 100 ml de cette solution , et mettre l'erlenmeyer dans le bain à température ambiante (bain thermostaté à température ambiante), muni d'un thermomètre. A l'équilibre thermique, doser la solution saturée (comme indiqué plus loin)

3) Augmenter de 5° environ, la température du bain thermorégulé. Chauffer encore sur la plaque électrique la solution saturée restante, à une température supérieure de 5° environ à celle du bain thermorégulé. Agiter et prélever comme précédemment, et disposer l'erlenmeyer dans le bain correspondant. A l'équilibre thermique, doser la solution saturée.

4) Chauffer encore le bain (5°) et la solution (5°) et recommencer l'ensemble des opérations pour le dernier bain thermorégulé.

- Equilibre thermique:

A l'aide d'une baguette de verre, agiter régulièrement la solution saturée dans le bain thermorégulé. Quand la température de la solution saturée est constante (donc égale ou voisine à celle du bain), l'équilibre thermique est atteint.Vérifier qu'il y a toujours des cristaux dans l'erlenmeyer. La solubilité est la molarité de la solution saturée.

On peut alors doser comme suit:

- Dosage de la solution :

Laisser déposer des cristaux au fond de l'erlenmeyer et prélever 5 ml de solution, à **l'exclusion des cristaux**.

Pour les solutions à température supérieure à l'ambiante, utiliser les pipettes chaudes (étuve à **55**°C mais pas plus!) à un trait et opérer rapidement pour éviter une cristallisation dans la pipette pendant le prélèvement. Si la cristallisation se produit pendant l'écoulement du contenu de la pipette dans l'erlenmeyer, entraîner les cristaux avec de l'eau distillée (pissette).

Ajouter un peu d'eau distillée et doser par la soude 1N (environ), sans oublier l'indicateur coloré (phénolphtaléine).

Pour la solution dans la glace, on utilisera la solution de soude 0,25 mol.L^{-1}.

3 - RESULTATS

- Calculer la solubilité à chaque température
- Tracer la courbe ln s = f (1 / T).
- Calculer l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de dissolution de l'acide oxalique
- Evaluer par interpolation la solubilité à 15°C.

NE PAS JETER LES SOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE A L'EVIER

(remettre les solutions utilisées dans l'erlenmeyer de 1 litre)

Oral : Diminution du pouvoir oxydant du fer i(III) en milieu fluorure.

MODE OPERATOIRE

a) Réaction normale :

Dans un tube à essais verser 1 ml de solution de chlorure de fer (III) 0,1 M, puis 2 ml d'eau. Verser alors 2 ml de solution d'iodure de potassium à 10 %. On observe un changement de coloration du mélange réactionnel. Verser 0,5 ml de cyclohexane dans le tube, celui-ci forme une deuxième phase moins dense que l'eau. Par agitation le tétrachlorure de carbone se colore en rose puis en violet, ce qui montre la présence de diiode. Récupérer la phase aqueuse et la décolorer par ajout goutte à goutte d'une solution de thiosulfate de sodium. Cette opération permet d'éliminer le diiode restant. Verser alors un peu de soude dans la phase aqueuse on observe la formation d'un précipité vert d'hydroxyde de fer(II) $Fe(OH)_2$. Montrer qu'avec les ions fer (III) de départ le précipité d'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$ obtenu est de couleur rouille. Dans cette réaction les ions fer (III) ont donc oxydé les ions Iodures :

$$\mathbf{Fe(III) + 2\ I^- \text{---> } Fer(II) + I_2}$$

b) Influence de la complexation :

Opérer de la même façon mais ajouter une solution 1 M de fluorure de sodium au lieu de l'eau distillée. On n'observe plus de réaction. Les ions fluorures ont donné un complexe avec le fer (III). Le fer(III) sous sa forme complexée n'est plus capable d'oxyder les ions iodures.

c) Justification théorique :

Données thermodynamiques :

$I_2 + 2\ e^- \text{----> } 2\ I^-\ E^0 = 0{,}53$ V

$Fe^{3+} + 1\ e^- \text{----> } Fe^{2+}\ E^0 = 0{,}77$ V

$(FeF_6)^{3-} \text{-----> } Fe^{3+} + 6\ F^-$ pKd = 15,3

A l'aide des données calculer le E^0 du couple $(FeF_6)^{3+}/\ Fe^{2+}$

$(FeF_6)^{3--} + 1\ e^- \text{-----> } Fe^{2+} + 6\ F^-\ E^0 = ?$

Montrer alors que l'oxydation des ions iodure n'est plus possible.

T.P N°8 : **Coefficient de partage et etude d'equilibre chimique**
Oral : ***Réaction acide-base, formation et redissolution d'un précipité***

L'équilibre chimique étudié est le suivant : $I_2 + I^- = I_3^-$

Pour déterminer les concentrations des espèces en présence à l'équilibre dans les solutions aqueuses, on utilise un équilibre hétérogène : la distribution de I_2 entre deux solvants non miscibles, l'eau et le cyclohexane.

THEORIE :

Equilibre hétérogène

A l'équilibre les concentrations de I_2 dans les deux phases $(I_2)_{aq}$ et $(I_2)_{org}$ sont reliées par la constante de distribution k, ou coefficient de partage.

$$k = \frac{(I_2)_{org}}{(I_2)_{aq}}$$

Equilibre homogène

La constante thermodynamique exacte de l'équilibre K peut être exprimée dans ce cas particulier en fonction des concentrations avec une bonne approximation.

$$K = \frac{(I_3^-)}{(I_2)(I^-)}$$

MODE OPERATOIRE

A l'aide d'une pipette, mettre 15 ml d'une solution d'iode dans le cyclohexane (0.001 M) et 100 ml d'eau dans un erlen-meyer bouché et numéroté 1.

Dans un deuxième erlen-meyer, mettre 15 ml de la même solution d'iode dans le cyclohexane avec 100 ml d'une solution de KI 0,01 M.

Mettre les deux erlen-meyers sur agitateur magnétique et agiter.

On opérera à la température ambiante.

Au bout d'environ 30 mn, verser le contenu de l'erlen $N^0 1$ dans une ampoule à décanter. Les deux phases se séparent. La phase aqueuse, plus dense, est éliminée. La phase organique est alors recueillie, lentement, (en prenant soin de ne pas entraîner de gouttelettes d'eau , dans un petit erlenmeyer que l'on bouchera aussitôt (erlen n°1).

Faire de même, au bout d'une heure environ, pour l'erlen n° 2 .

Dosages spectrophotométriques - Loi de BEER-LAMBERT :

La relation exprimant la concentration en fonction de la densité optique sera établie lors des mesures, en préparant des solutions d'iode dans l'cyclohexane, de molarités : 10^{-3} ; $7{,}5.10^{-4}$; 5.10^{-4} ; $2{,}5.10^{-4}$; 10^{-4} et en traçant A = f(C) .

On prélèvera à la pipette les volumes nécessaire pour préparer les solutions étalons par dilution **avec du cyclohexane** dans des fioles jaugées de 25 ml. Les solutions seront stockées dans les flacons prévus a cet usage.

On tracera le spectre U.V/Visible de la solution 5 10^{-4} M. On en déduira la longueur d'onde à utiliser pour les mesures des densités optiques des diverses solutions étalons. Mesurer les densités optiques des solutions étalon et tracer la courbe A = f (C). En déduire la loi de Beer-Lambert. Les cuves utilisées ont un trajet optique de 1 cm.

Mesurer les densités optiques des différentes phases organiques (erlenmeyers 1, 2), en déduire les concentrations.

ON NE JETERA EN AUCUN CAS LES SOLUTIONS ORGANIQUES DE I_2 APRES MESURE, ON RECUPERERA TOUTES CES SOLUTIONS DANS LE FLACON RESERVE A CET EFFET.

RESULTATS

1) Coefficient de partage

Exprimer et déterminer la valeur du coefficient de partage k du diiode entre phase aqueuse et phase organique à partir de vos résultats expérimentaux pour le flacon 1. On utilisera les relations de conservation de la matière et/ou d'électroneutralité.

2) Equilibre chimique :

Exprimer et déterminer la valeur de la constante de l'équilibre chimique K à partir de vos résultats expérimentaux pour le flacon 2 (le coefficient de partage ayant été déterminé au 1). On utilisera les relations de conservation de la matière et/ou d'électroneutralité.

3) Détermination de $\Delta_r H°$et $\Delta_r S°$

Connaissant K à 87°C (K = 225), calculer, les grandeurs $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$.

On supposera que $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont indépendant de la température.

Oral : Réaction acide-base, formation et redissolution d'un précipité

Principe :

On titre une solution d'ion Al^{3+} (en milieu acide chlorhydrique) par une solution de soude.

Le titrage est suivi par pH-métrie automatisée assistée par informatique.

L'enseignant vous fera une démonstration de la technique utilisée en TP.

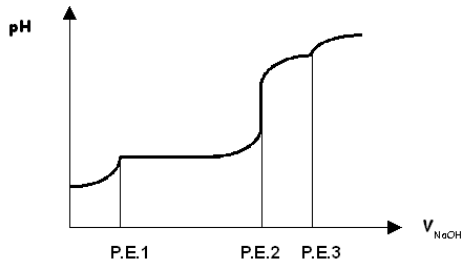
Au cours du titrage on observe successivement la neutralisation de HCl puis la précipitation de $Al(OH)_3$ et enfin la redissolution du précipité par formation de l'ion complexe $Al(OH)_4^-$.

Cela se traduit par une courbe pH = f(VnaOH) présentant trois points singuliers correspondant au trois point équivalent du titrage.

A partir de cette courbe de titrage on va déterminer successivement : la concentration de la solution en HCl, la concentration de la solution en ions Al^{3+}, la valeur du pKs de $Al(OH)_3$ et enfin la valeur de la constante de formation globale de l'ion complexe $Al(OH)_4^-$.

Dans la pratique, seuls les deux premiers points équivalents sont très nets et facilement identifiables grâce au tracé de la courbe dérivée. Le troisième point équivalent correspondant à la redissolution du précipité est beaucoup moins facile à identifier. On utilisera donc P.E.1 pour déterminer la concentration de HCl, et P.E.2 pour déterminer la concentration de Al^{3+}. On calculera ensuite la position du troisième point équivalent P.E.3.

A partir de la valeur du pH au P.E.1 et de la concentration de Al^{3+}, on déterminera la valeur du pKs de $Al(OH)_3$.



Allure de la courbe de titrage

A partir de la valeur du pH au P.E.3 , de la concentration de Al^{3+} et de la valeur de Ks, on déterminera la valeur du pKf de $Al(OH)_4^-$.

MODE OPERATOIRE:

a) Dans un bécher de 200 mL introduire 100 mL de la solution à doser (on pourra utiliser une fiole jaugée car on n'a pas besoin d'une très grande précision).

b) Poser le bécher sur un agitateur magnétique, introduire un barreau aimanté et l'électrode du pH mètre dans la solution.

A partir de vos résultats expérimentaux déterminez les concentrations de $AlCl_3$ et de HCl dans la solution dosée. Déterminer les valeurs approximatives du Ks de $Al(OH)_3$ et de la constante de formation globale Kf de $Al(OH)_4^-$

Il vous est possible aussi d'utiliser le logiciel SIMULTIT pour réaliser la simulation de ce titrage. Demander une démonstration à l'enseignant si vous ne connaissez pas ce logiciel.

T.P N°9 : **Préparation de complexes du cobalt (III)**
Oral : Dosages *conductimetriques*

I-PREPARATION DES COMPLEXES DU COBALT (III)

Bibliographie: JCE- vol 66, 12,déc 89,p 1043

I -PRINCIPE

Le cobalt III en solution dans l'eau ne peut exister car il est trop oxydant.

On part du cobalt II que l'on oxyde en cobalt III. Sous forme de complexe hexacoordiné, ce cobalt III est stable (stabilisation due à une baisse du potentiel d'ionisation par action du champ des ligands).

Un des six ligands du système octaédrique est beaucoup plus labile que les cinq autres, rendant possibles les réactions de complexation du type suivant :

$$(Co(NH_3)_5)NH_3)^{3+} + L^{q-} (\text{ excès }) = (Co(NH_3)_5 L)^{(3+q)+} + NH_3$$

Dans cette équation, q représente la charge du ligand L.

Tandis que les complexes pentammines de Co(III) sont solubles dans l'eau, leurs sels avec les ions chlorures précipitent :

$$(Co(NH_3)_5 L)^{(3+q)+} + (3+q)\,Cl^- = (Co(NH_3)_5 L)Cl_{(3+q)}$$

Au cours de cette manipulation, deux complexes chloro-ammoniés seront préparés et leurs propriétés seront comparées.

II - PREPARATION: TRAVAIL SOUS LA HOTTE

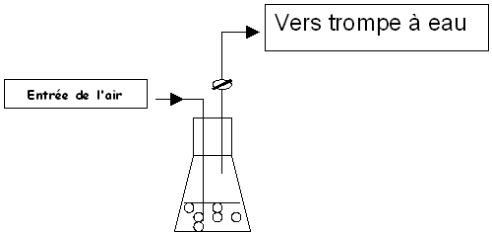
(1) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

On réalise la réaction :

$$4\,CoCl_2 + 4\,NH_4Cl + 20\,NH_3 + O_2 = 4\,[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

1,2 g de $CoCl_2$, $6H_2O$ et 0,8 g de NH_4Cl sont dissous dans 5 ml d'eau dans un petit becher. On agite jusqu'à dissolution maximale à 60°C. On ajoute alors deux pointes de spatule (environ 0,1g) de charbon activé ***finement broyé*** et 2,5 ml d'ammoniaque concentré. On transvase dans un petit erlen-meyer de 50 mL puis on laisse passer un courant d'air pendant 2 heures (voir schéma). On ajoute alors 8 mL d'eau et 0,2 ml d'acide chlorhydrique concentré (pipette baton de 1 mL) , et on chauffe en agitant jusqu'à 60°C. On filtre sur petit entonnoir et filtre à

plis le charbon, puis au filtrat, on ajoute 3 ml d'HCl concentré on refroidit sur bain de glace. On ajoute 25 mL d'éthanol. On filtre les cristaux orangés, sur fritté N°3, on les lave avec l'éthanol à 95 %. On sèche à 110°C. On pèse. On doit obtenir environ 0,3 g de produit.



(2) $Co\ [(NH_3)_5\ Cl]\ Cl_2$

On réalise les réactions

$2\ CoCl_2 + 2NH_4Cl + 8\ NH_3 + H_2O_2 = 2\ [Co\ (NH_3)_5\ H_2O\ ]\ Cl_3 = 2\ [Co\ (NH_3)_5\ Cl]\ Cl_2 + 2H_2O$

<u>Mode opératoire</u> : TRAVAIL SOUS LA HOTTE

On dissout 0,7 g de NH_4Cl dans 5 ml de NH_3 concentré. On ajoute en agitant 1,25 g de $CoCl_2$, $6H_2O$. On ajoute par petites fractions 1 ml de H_2O_2 à 60 % en agitant lentement (pipette bâton de 1 mL). La réaction est violente. Quand l'effervescence a cessé, un précipité rouge foncé d'aquopentamine est formé. On ajoute alors lentement par petite fractions 5 à 10 mL d'HCl concentré. Le liquide surnageant doit changer de couleur et devenir bleu-verdâtre. Arreter alors l'ajout de HCl. On place le mélange pendant 15 mn au bain-marie à 60°C et après refroidissement, on filtre les cristaux (couleur pourpre) sur fritté N°3.

On lave par 5 ml d'eau glacée
5 ml d'HCl 6 N glacée.
5 ml d'alcool

On sèche à 110°C. On pèse. On doit obtenir environ 0,3 g de produit.

Calculer les rendements.

Oral : Dosages conductimétriques de complexes du cobalt II et du cobalt III.

1 BUT

Si on titre une solution de complexes du cobalt III, par une solution titrée de nitrate d'argent, on a la réaction:

$$[Co(NH3)_{6-n}Cl_n]^{(3-n)+} + (3-n)Cl^- + ((3-n)Ag^+ + (3-n)\,NO3^-) \text{ -----> } (3-n)AgCl + (3-n)\,NO3^- + [Co(NH3)_{6-n}Cl_n]^{(3-n)+}$$

La concentration des ions complexes reste constante. Avant le point équivalent, les ions Cl^- (76,3) , sont remplacés par des ions NO_3^-(71,4); la conductivité reste pratiquement constante. Après le point équivalent, la conductivité augmente par addition de Ag^+ (62) et de NO_3^-.

2 Expériences

a) Préparation des solutions de complexes:

Peser avec précision, une masse de poudre comprise entre 0,2 et 0,3 g. Dissoudre le sel avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 500 cm^3. Agiter avant d'ajuster, à 500 cm^3.

Calculer la concentration en mol/l de cette solution.

b) Dosage du complexe:

Introduire 100 ml de solution à doser et 100mL d'eau distillée dans un bécher de 250 ml.

Titrer par $AgNO_3$ (0,1 M).

3 Résultats : Tracer la courbe de la conductance en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé. Vérifier la stoechiométrie du complexe à doser.

T.P N°10 : **Etudes cinetiques des oxydations de l'éthanol et de l'acide oxalique par l'ion permanganate**

Oral : T*ests de reconnaissance du noyau aromatique*

POTENTIELS DE REFERENCE D'OXYDOREDUCTION :

Oxydant	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_2	I_2	$S_4O_6^{2-}$	CH_3COOH	CO_2
Réducteur	MnO_2	Mn^{2+}	Mn^{2+}	I^-	$S_2O_3^{2-}$	CH_3CH_2OH	$(COOH)_2$
E^0 (Volt)	1,7	1,5	1,2	0,55	0,08	0,03	- 0,5

I : OXYDATION DE L'ETHANOL PAR L'ION PERMANGANATE

L'oxydation de l'éthanol par l'ion permanganate en milieu acide est une réaction lente à température ambiante.

Ecrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction et l'équation bilan correspondante.

La vitesse de cette réaction s'exprime par :

$$v = k\ [MnO_4^-]^{\alpha}\ [CH_3CH_2OH]^{\beta}\ [H^+]^{\gamma}$$

Cependant, si les concentrations de l'éthanol et de l'acide sont suffisamment grandes et, par conséquent, restent approximativement constantes lors de la réaction, l'expression de la vitesse se réduit à :

$$v = k'\ [MnO_4^-]^{\alpha}$$

Le but de la manipulation consiste à déterminer la valeur de α ordre partiel de la réaction par rapport à l'ion permanganate et celle de β ordre partiel de la réaction par rapport à l'éthanol.

MANIPULATION

1) **Méthode volumétrique :**

La concentration de MnO_4^- sera ici suivie par un dosage volumétrique de cet ion.
La cinétique sera effectuée à température ambiante, qu'on suppose constante tout au long de l'expérience.

Principe du dosage :

On prélève 10 mL de mélange réactionnel qu'on fait réagir avec un excès d'ion iodure I^-. L'ion permanganate oxyde rapidement et quantitativement l'ion iodure en diiode I_2. Le diiode formé est ensuite titré par l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. L'empois d'amidon permet de visualiser le point équivalent.
Ecrire les diverses réactions mises en jeu.

Etude cinétique préalable :

Au vu des potentiels de référence, le diiode est à priori capable d'oxyder l'éthanol et on peut donc penser que cela va fausser le dosage, pour vérifier qu'il n'en est rien, procéder comme suit :

* Dans un tube à essais introduire 1 mL environ de solution de KI à 10 % et 2 ml de H_2SO_4 1 M. Ajouter 1 mL de $KMnO_4$ 10^{-3} $mol.L^{-1}$. La réaction est instantanée et le tube prend une coloration jaunâtre. Ajouter 1 goutte d'empois d'amidon la coloration violette caractéristique apparaît. L'oxydation de I^- par MnO_4^- est donc une réaction extrêmement rapide.

* Dans un tube à essais introduire 1 mL environ de solution de I_2 à 0,1 $mol.L^{-1}$ et 2 ml de H_2SO_4 1 M. Ajouter 1 mL de $S_2O_3^{2-}$ à 0,1 $mol.L^{-1}$. La réaction est instantanée, la solution se décolore. Ajouter 1 goutte d'empois d'amidon la coloration violette caractéristique n'apparaît pas. La réduction de I_2 par $S_2O_3^{2-}$ est donc une extrêmement rapide.

* Dans un tube à essais introduire 1 mL environ d'éthanol et 2 ml de H_2SO_4 1 M. Ajouter 0,5 mL de solution de I_2 à 0,1 $mol.L^{-1}$. Porter au bain-marie bouillant. Même après une 1/2 h aucune décoloration ne se produit. L'oxydation de l'éthanol par I_2 est donc une réaction très lente qui n'a donc pratiquement pas lieu et ne peut donc fausser le titrage. Cette réaction thermodynamiquement possible est cinétiquement bloquée.

Mode opératoire du dosage :

∗ Dans une fiole jaugée de 200 mL introduire :

- 5 mL (pipette) de solution 0,02 $mol.L^{-1}$ de permanganate de potassium.
- 25 mL (éprouvette) de solution d'acide sulfurique à 1 $mol.L^{-1}$
- Compléter à 200 mL avec de l'eau distillée.

∗ Transvaser dans un erlen-meyer de 500 mL. Introduire un barreau aimanté et poser sur un agitateur magnétique.

∗ Préparer par dilution 200 mL d'une solution 2,5 10^{-3} mol.L^{-1} de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$. Pour cela introduire 5 mL (pipette) de solution de $Na_2S_2O_3$ à 0,1 mol.L^{-1} dans une fiole jaugée de 200 mL et compléter à l'eau distillée.

∗ Emplir une burette de 25 mL avec la solution de $Na_2S_2O_3$ à 2,5 10^{-3} mol.L^{-1} et ajuster le zéro.

∗ Introduire 5 mL (éprouvette) d'éthanol dans l'erlen contenant le permanganate et déclencher simultanément le chronomètre.

∗ Dans un erlen de 100 mL introduire 50 mL environ d'eau distillée, 5 mL de solution d'iodure de potassium à 10% et un barreau aimanté.

∗ Au temps t prélever 10 mL (pipette) de mélange réactionnel et verser dans l'erlen contenant KI. La solution se colore en jaune.

∗ Verser progressivement dans l'erlen la solution de thiosulfate grâce à la burette. Verser assez rapidement au départ. La coloration jaune s'éclaircit peu à peu. Quand on atteint un jaune très pâle ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon. Une coloration violacée apparaît continuer à verser $Na_2S_2O_3$ goutte à goutte jusqu'à décoloration complète. Noter le volume versé.

Vider, rincer et passer au dosage suivant.

RESULTATS :

Complétez le tableau suivant :

Temps (minutes)	Volume $Na_2S_2O_3$ (mL)	[MnO_4^-] (mol.L^{-1})
5		
10		
15		
20		
30		
45		
60		
90		

Tracer grâce à un tableur les courbes :

* $[MnO_4^-] = f(t)$
* $\ln [MnO_4^-] = f(t)$
* $1 / [MnO_4^-] = f(t)$

Faire des régressions linéaires et en déduire l'ordre partiel α par rapport à MnO_4^-.

2) Etude par spectroscopie U.V-Visible

Demander au préalable une démonstration de l'utilisatrion du spectrophotomètre à l'enseignant.

Régler l'appareil pour qu'il enregistre l'absorbance à 530 nm.
Dans une cuve introduire 0,5 mL d'éthanol et 2 mL d'acide sulfurique 1 $mol.L^{-1}$.
Placer la cuve dans le spectrophotomètre et faire le blanc. MESURE RUN BLANCK
Dans la cuve échantillon introduire 0,5 mL de solution 10^{-3} $mol.L^{-1}$ de $KMnO_4$.

(volumes mesurés à la pipette bâton)
Déclencher simultanément le chronomètre. Homogénéiser rapidement et remettre la cuve dans le spectrophotomètre. Lancer la mesure RUN SAMPLE.
Noter l'absorbance A de la solution toutes les 30 secondes pendant 5 minutes.

On réalisera trois cinétiques différentes :

- avec l'éthanol commercial ordinaire des pissettes

- avec de l'éthanol ordinaire dilué deux fois. Dans un petit erlen, on introduira 2 mL d'éthanol et on y ajoutera 2 mL d'eau distillée. (volumes mesurés à la pipette bâton)

– avec de l'éthanol ordinaire dilué cinq fois. Dans un petit erlen, on introduira 2 mL d'éthanol et on y ajoutera 8 mL d'eau distillée. (volumes mesurés à la pipette bâton)

Grâce à un tableur tracer les courbes :

- $A = f(t)$
- $\ln A = f(t)$
- $1/A = f(t)$

Faire des régressions linéaires et en déduire l'ordre partiel α par rapport à MnO_4^-.

Comparer à la valeur trouvée par volumétrie.

En comparant les résultats obtenus pour les trois cinétiques, déterminer également l'ordre β par rapport à l'éthanol.

Remarque : Il est également possible d'utiliser la méthode "Cinétique" du spectrophotomètre.

II) Autocatalyse : Etude cinétique de l'oxydation de l'acide oxalique par l'ion permanganate

1) **étude spectrophotométrique**

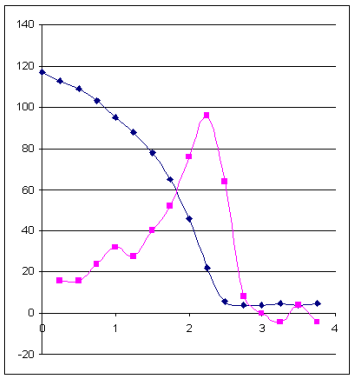
Mode opératoire :

.
Dans une cuve introduire 3 mL d'acide sulfurique 0,02 $mol.L^{-1}$.
Placer la cuve dans le spectrophotomètre et faire le blanc.(MESURE RUN BLANCK)
Dans la cuve introduire 0,2 mL de solution 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ de $KMnO_4$.
Faire la mesure (MESURE RUN SAMPLE).et noter l'absorbance initiale A0.
Dans la cuve ajouter 0,2 mL d'acide oxalique 10^{-3} $mol.L^{-1}$
Déclencher simultanément le chronomètre. Homogénéiser rapidement et remettre la cuve dans le

spectrophotomètre. Lancer la mesure Noter l'absorbance A de la solution toutes les 15 secondes pendant 5 minutes.

L'absorbance initiale sera corrigée de l'effet de dilution pour pouvoir être utilisée dans le tracé des courbes. Tracer grâce à un tableur tracer les courbes A = f (t) et sa dérivée v = f (t).

La courbe est caractéristique d'un cinétique auto-catalysée, la vitesse passe en effet par un maximum.



2) **Etude qualitative** :

* Préparer un peu d'eau de chaux par dissolution d'une spatulée d'oxyde de calcium dans 10 mL d'eau distillée. Filtrer.

* Dans un erlen-meyer introduire 1 mL de solution 0,1 mol.L^{-1} de $KMnO_4$, 5 mL d'eau distillée et 5 ml d'acide oxalique à 0,1 mol.L^{-1}. La réaction est lente, il ne se passe apparemment rien. Ajouter alors 5 mL de solution 0,1 mol.L^{-1} de sulfate de manganèse (II), la solution change rapidement d'aspect. Ce qui montre que l'ion Mn^{2+} est un catalyseur pour cette réaction.

* Dans un erlen-meyer introduire 1 mL de solution 0,1 mol.L^{-1} de $KMnO_4$, puis 5 mL de solution 0,1 mol.L^{-1} de sulfate de manganèse (II), la solution change rapidement d'aspect. On observe la formation d'un précipité brun de dioxyde de manganèse MnO_2. **Ecrire la réaction de formation de MnO_2.**

Ajouter alors 5 ml d'acide oxalique à 0,1 mol.L^{-1}. La solution change rapidement d'aspect. On observe la dissolution rapide du précipité brun de dioxyde de manganèse. **Ecrire la réaction de dissolution de MnO_2.**

Cette expérience montre que l'on à remplacé une réaction lente par deux réactions plus rapides qu'elle. C'est le phénomène de catalyse.

* Dans un tube à essais de 20 mL introduire 10 mL d'acide sulfurique 1 mol.L^{-1}, une spatulée de MnO_2 en poudre, puis 5 mL de solution 0,1 mol.L^{-1} d'acide oxalique. Observer attentivement, un dégagement peu abondant de dioxyde de carbone se forme rapidement. Pour caractériser CO_2, surmonter le tube à essais d'un tube à dégagement, et l'immerger dans l'eau de chaux. Pour diminuer la solubilité de

CO_2 et augmenter la vitesse de réaction, chauffer légèrement le tube à essais, le dégagement gazeux devient abondant et l'eau de chaux se trouble.

Interprétation :

La catalyse s'explique par le fait qu'une réaction lente est remplacée par deux réactions rapides. Ici le catalyseur est Mn^{2+} comme il est aussi un des produits de la réaction, il y a auto-catalyse. Au début il y a peu d'ion Mn^{2+} et la réaction est lente, la vitesse augmente par production d'ions Mn^{2+} mais il arrive un moment ou la concentration de MnO_4^- devient trop faible et la vitesse diminue alors. La vitesse de réaction passe donc bien par un maximum.

Oral : Tests de reconnaissance du noyau aromatique :

3-2-1) Test de Friedel et Kraft

Dans deux tubes à essais introduire 1 ou 2 grains de chlorure d'aluminium anhydre.
Poser quelques instant chaque tube sur la plaque chauffante chaude en le tenant avec une pince en bois. On observe l'éclatement des grains de $AlCl_3$ avec formation de fumées blanches (sublimation de $AlCl_3$). Quand la fumée atteint la moitié du tube le sortir et le laisser refroidir.

NOTA : **Si on dispose da chlorure d'aluminium anhydre en poudre fine, l'opération précédante est inutile, on peut procéder directement au test.**

Dans un tube à essais introduire 1 mL de chloroforme anhydre et 1 mL de votre extrait d'eugénol, verser dans un des tubes contenant $AlCl_3$ sublimé.
Faire de même pour l'autre tube en remplaçant votre composé par du dichlorométhane. Au bout de quelques instants, comparer l'aspect des deux tubes.
Ce test consiste en une triple réaction de Friedel et Craft entre le chloroforme et un noyau aromatique et conduisant à des produits colorés orangés ou rouges si le noyau aromatique est présent dans la molécule testée. Votre composé doit donner une coloration rouge ou orange des grains de $AlCl_3$ alors que le témoin doit rester négatif.

3-2-2) Test de Rosen

Ce test est un peu délicat à réaliser demander à l'enseignant présent de le réaliser avec vous.

- Prendre une plaque à godets
- Dans deux godets introduire quelques gouttes d'acide sulfurique pur avec une pipette Pasteur.
- Ajouter quelques gouttes de formol dans chaque godets
- Ajouter quelques gouttes de votre extrait dans un des deux godets.
- Une forte coloration rouge doit apparaître si le test est positif.
- Il faut parfois attendre quelques minutes pour que la coloration se développe.
- On pourra agiter délicatement avec une spatule pour homogénéiser.

▪

T.P N°11 : Etude cinetique de la saponification d'un ester
Oral : *Mesure de Ks à l'aide d'une pile*

Ce protocole opératoire à été mis au point sous la direction de T. Briere par Billot Mickael et Valli Yannis dans le cadre d'un T.E.R (Travail d'Etude et de Recherche) de la maitrise de Sciences Physiques année 2000-01. En TP il est toute fois possible qu'un autre protocole soit suivi., demander à l'enseignant

1) *Theorie, generalites et expression de la conductivite en fonction du temps.*

La saponification de l'acétate d 'éthyle est une réaction lente. On se place dans des proportions stœchiométriques. Nous pouvons donc établir l'équation bilan de la réaction et les quantités formées au cours du temps :

	$CH_3COOC_2H_5$	+ OH^-, Na^+	→	CH_3COO^-, Na^+	+ C_2H_5OH
t_0	a	a		0	0
t	a-x	a-x		x	x
t_f	0	0		a	a

Nous sommes en présence de deux ions, CH_3COO^- et OH^-, or, nous savons que le passage du courant électrique dans une solution se fait grâce aux ions, chaque ion conduit différemment le courant, chaque ion possède donc sa propre conductivité notée λ, la conductivité G d'une solution est donc déterminée par la loi d'additivité : $G= \Sigma \lambda_i C_i$, avec λ_i : conductivité de l'ion i et C_i : sa concentration. Par ailleurs, la conductivité d'un ion est proportionnelle à son aptitude à se déplacer dans la solution, c'est ce qu'on appelle la mobilité μ.
Ainsi, au fur et à mesure, la concentration en ions OH^- diminue alors que celle en ions CH_3COO^- augmente. De plus, les ions OH^- sont plus mobiles que les ions CH_3COO^-, ce qui permet de déduire que la conductivité de la solution va donc diminuer au cours du temps.

En ce qui concerne la vitesse de cette réaction, la loi cinétique a pour expression :

$$V=\frac{dx}{dt} = k[CH_3COOC_2H_5]^{\alpha} \times [OH^-]^{\beta}$$

$$V=\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{\alpha+\beta}$$

Travail théorique préliminaire :

- Donner les expressions de G_0, G_f et G_t en fonction des conductivités équivalentes des ions OH^- et CH_3COO^- : λ_{OH^-} et λ_{CH3COO^-}.

- Montrer en utilisant la loi cinétique que si on suppose que la réaction est d'ordre global 1 on a :

$$kt = \ln\left(\frac{a}{(a-x)}\right)$$

- Démontrer alors qu'on a la relations suivante :

$$kt = \ln\left(\frac{G_0 - G_f}{G_t - G_f}\right)$$

- Montrer en utilisant la loi cinétique que si on suppose que la réaction est d'ordre globale 2 on a :

$$akt = \frac{a}{a - x} - 1$$

ou encore :

$$akt = \frac{x}{(a - x)}$$

- Démontrer alors qu'on a les relations suivantes :

1) $$\mathrm{akt} = \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_f}$$

2) $$G_t = \frac{1}{ak} \times \frac{G_0 - G_t}{t} + G_f$$

3) $$\frac{1}{G_t - G_f} = \frac{akt}{G_0 - G_f} + \frac{1}{G_0 - G_f}$$

2) <u>EXPÉRIMENTATION</u>

Protocole proposé :

a) Matériel et produits

Solutions de :

- Acétate d'éthyle 0,1M
- NaOH 0,1M
- $CH_3COO^-Na^+$ 0,1M
- Solution étalon pour le conductimètre

1 pipette jaugée de 25mL, 2 fioles jaugées de 50mL, 2 Erlen de 50mL, 1 bécher 200mL
Un bain marie à 30°C
2 supports (Statifs + noix + pinces) pour les Erlens
1 conductimètre Accumet model 30, électrode et support d'électrode

b) Etalonnage du conductimètre

Verser la solution dans un erlen et tremper dans le bain marie à 30°C pendant 2 minutes puis tremper la sonde dans la solution, attendre que la conductance se stabilise.
Appuyer sur la touche "standardize" du conductimètre, entrer la valeur de la conductance indiquée sur le flacon contenant le solution étalon, valider par "enter"

c) Configuration du conductimètre

Les 2 options qui nous intéressent sont la vitesse de transmission des données (printer baud) et l'intervalle de temps d'envoi des informations :

- vitesse de transmission de données à l'ordinateur (printer baud) :

appuyer sur "setup" 2 fois puis sur la touche numérique "5", et choisir une vitesse parmi celles proposées sur l'écran (choisir **9600**) en appuyant sur la touche numérique correspondante, puis appuyer sur "enter" 2 fois.

- intervalle de temps d'envoi des informations :

appuyer sur "setup" 2 fois, puis sur la touche numérique "4", "1" et comme on veut récupérer les valeurs de conductivités toutes les 3 minutes, on entre la valeur de 180 secondes, "enter" 2 fois.

d) Configuration de Hyperterminal

Ouvrir le logiciel Hyperterminal, donner un nom au fichier, choisir pour l'option "connecter en utilisant" le port série sur lequel le câble a été branché (COM 1), puis OK, l'écran de paramètre suivant s'affiche (en italique, ce sont les données que l'on entre) :

- Bits par seconde : *choisir la même vitesse de transmission que le conductimètre, (9600)*
- Bits de données : *8*
- Parité : *aucun*
- Bits d'arrêt : *1*
- Contrôle de flux : *aucun*

Ne pas cliquer tout de suite sur OK, sinon Hyperterminal commence l'acquisition des données, on ne clique que lorsque l'expérience commence, pour les mesures de G_t

Manipulation

1) Mesure de G_0

Prélever 25 mL de NaOH 0,1M et introduire dans une fiole jaugée de 50 mL puis compléter avec de l'eau distillée.
Tremper la solution dans le bain marie à 30°C pendant 2 minutes et attendre que la valeur de la conductance se stabilise. Cliquer sur OK, puis appuyer sur la touche "Print" la valeur de G_0 s'affiche sur l'écran, ensuite cliquer sur "appel" et "se déconnecter". (***Par précaution, il est conseillé de noter la valeur de G0 sur papier au cas ou une fausse manœuvre se produirait.)***

2) Mesure de G_f

Prélever 25mL de ($CH3COO^-$, Na^+) 0,1M et introduire dans une fiole jaugée de 50mL puis compléter avec de l'eau distillée.
Tremper la solution dans le bain marie à 30°C pendant 2 minutes et attendre que la valeur de la conductance se stabilise. Cliquer sur OK, puis appuyer sur la touche "Print" la valeur de G_f s'affiche sur l'écran, ensuite cliquer sur "appel" et "se déconnecter". ***Par précaution, il est conseillé de noter la valeur de Gf sur papier au cas ou une fausse manœuvre se produirait.)***

3) Mesure de G_t

Prélever 25mL de NaOH 0,1M et introduire dans un erlen de 50mL
Prélever 25mL d'acétate d'éthyle 0,1M et introduire dans un erlen de 50mL et le boucher

Tremper les deux solutions dans le bain marie pendant 3 minutes
Finalement verser la solution d'acétate dans la solution de NaOH et déclencher en même temps hyperterminal (c'est là que l'on clique sur OK). L'expérience dure un heure.
A la fin de l'expérience, cliquer sur l'option "Appel", "se déconnecter", puis enregistrer le fichier sous un nom.

e) Exploitation sous Excel

Sur Excel, ouvrir le fichier enregistré précédemment, sélectionner la colonne contenant les valeurs de conductivité et coller sur une nouvelle feuille. On remarquera que pour les valeurs décimales sur l'appareil et hyperterminal, au lieu d'une virgule, on a un point, exemple : 1.23 mS/cm, valeur qu'Excel ne reconnaît pas comme nombre. Sélectionner la plage contenant ce type de valeurs puis cliquer sur "Edition", "Remplacer" : on remplace les "." par les "," par exemple, 1.23 devient 1,23
On tracera ensuite :

1) $\ln\left(\frac{G_0 - G_f}{G_t - G_f}\right)$ en fonction du temps t.
2) $\frac{G_0 - G_t}{G_t - G_f}$ en fonction du temps t.
3) G_t en fonction de $\frac{G_0 - G_t}{t}$.
4) $\frac{1}{G_t - G_f}$ en fonction du temps t.

Déterminer ainsi l'ordre de la réaction.
On calculera ensuite la constante de vitesse k, à la température de l'expérience. Et on comparera les valeurs trouvés pour les différents graphes.
Pour le graphe 3 on devrait avoir une droite d'abscisse à l'origine G_f.
On comparera donc les valeurs de G_f extrapolée et mesurée.

Oral : Mesure de Ks à l'aide d'une pile

Réaliser la pile suivante :

Ag / NaCl 0,01 M / Pont Salin / $AgNO_3$ 0,01 M / Ag.

Ajouter 1 ou 2 gouttes de $AgNO_3$ 0,1 M dans la solution de NaCl de façon à obtenir un précipité blanc persistant. Mesurer la f.e.m E de la pile. L'ajout de $AgNO_3$ fait précipiter AgCl, l'addition se fait sans variation de volume, et on peut de plus considérer que la concentration en ion CrO_4^{2-} n'est pratiquement pas modifiée.

La réaction de précipitation est : $Ag^+ + Cl^- <---> AgCl$
caractérisée par la constante d'équilibre :
$Ks = (Ag^+)\,(Cl^-)$
Déterminer la valeur de Ks à partir de la différence de potentiel mesurée.
Comparer avec la valeur couramment admise par la littérature ($pKs \approx 10$).
Attention au branchement du multimètre : pour mesurer $E_2 - E_1$, la borne V doit être reliée a l'électrode 2 et la borne COM à l'électrode 1.

T.P N°12 : Polarimetrie-Loi de Biot- Cinétique de l'inversion du saccharose
Oral : *Caractérisation des sucres*

Mode d'emploi général

Pour mesurer l'angle de rotation d'un échantillon, on suit les étapes suivantes :
cinq à dix minutes après l'allumage de la source ;

- déterminer le zéro avec le tube vide ou rempli de solvant selon le cas, en ajustant la position de l'analyseur de manière à obtenir une zone de pénombre uniforme. Par exemple, si le zéro (0,00) indique - 0,10, il faut corriger toute lecture ultérieure en soustrayant ce nombre relatif (-0,10) à la lecture :
-remplir le tube du liquide pur ou en solution selon le cas ;
- déterminer l'angle de rotation en tournant le prisme analyseur de manière à obtenir une zone de pénombre uniforme.

L'utilisation du polarimètre vous sera préalablement expliquée par l'enseignant en salle de T.P.

A) ETUDE GENERALE

Vérification de la loi de Biot :

On va vérifier expérimentalement la loi de Biot : l'angle de rotation α est proportionnel à l'épaisseur de solution traversée et à la concentration de la solution. Il dépend aussi de la substance chirale étudiée.

$\alpha = (\alpha) * l * C$

(α) est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée, l est la longueur de la cuve polarimétrique et C la concentration de la solution étudiée. Attention aux unités utilisées on exprime l en dm, C en g/ml et l'angle de rotation en degrés. Le pouvoir rotatoire s'exprime alors en degré.$dm^{-1}(g/ml)^{-1}$. De plus l'angle de rotation dépend dans une moindre mesure de la température et la longueur d'onde de la lumière utilisée. On travaille généralement à 20°C et avec une lampe monochromatique à vapeur de sodium.

Mode Opératoire :

Prendre des solutions à 100 g/l de glucose (G), de fructose (F) et de saccharose (S).
Prendre 4 fioles jaugées de 50 ml et y introduire respectivement : 5, 10, 15, 20, 30 et 40 ml de la solution G. Compléter à l'eau distillée.

Procéder de la même façon avec la solution F et avec la solution S.

Mesurer les rotations pour toutes ces solutions et tracer les graphes $\alpha = f(C)$. On obtient trois droites passant par l'origine et de pentes différentes. Effectuer des régressions linéaires. Les pentes des droites permettent d'accéder

à la valeur du pouvoir rotatoire des trois substances utilisées si l est connu. En général les cuves utilisées mesurent 20 cm.

Les valeurs couramment admises en ° dm^{-1} $(g/ml)^{-1}$ à 20°C et pour la raie D du sodium sont :

- glucose : + 52,5
- fructose : - 92,2
- saccharose : + 66,5.

Rechercher dans le Handbook les valeurs tabulées de ces grandeurs.

On pourrait (mais nous ne le feront pas) utiliser des cuves de longueurs différentes pour montrer la proportionnalité $\alpha = f(l)$ pour une solution de concentration donnée.

c) Additivité des pouvoirs rotatoires :

Dans le cas d'un mélange de plusieurs substances optiquement actives, l'angle de rotation observé est la somme des angles de rotations individuelles des composants du mélange.

Pour le vérifier on va préparer les mélanges suivants dans des fioles jaugées de 50 ml.
a) (1O ml de G + 10 ml de S + 30 ml H_2O)
b) (20 ml de G + 20 ml de S + 10 ml H_2O)
c) (5 ml de G + 5 ml de S + 40 ml H_2O)
d) (15 ml de G + 15 ml de S + 20 ml H_2O).

Mesurer les rotations pour ces mélanges et vérifier l'additivité. Pour cela le plus simple est de tracer les 3 droites (F ; G et mélange) sur un même graphique. Il suffit pour chaque concentration de calculer la somme F + G et la porter sur le graphique, le point obtenu doit coïncider avec celui du mélange correspondant.

B) CINETIQUE DE L'INVERSION DU SACCHAROSE

I - PRINCIPE :

Un corps optiquement actif fait tourner le plan de polarisation d'un faisceau de lumière parallèle polarisée rectilignement.

Cette réaction est mesurée avec un analyseur à pénombre.

Le pouvoir rotatoire d'un corps varie avec la longueur d'onde. Les mesures ne peuvent donc être précises et avoir de sens que si l'on emploie une lumière monochromatique. Nous allons utiliser cette méthode polarimétrique pour suivre l'inversion du saccharose en glucose et levulose.

En présence d'eau, le saccharose s'hydrolyse en se transformant en glucose et levulose isomères. Cette réaction est catalysée par la présence d'une trace d'acide minéral (ion H^+).

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{(H^+)} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

saccharose — D-glucose(dextrose) — D-fructose (levulose)

CINETIQUE DE LA REACTION

- Au temps t = 0 la concentration en saccharose est a
la concentration en glucose est 0
la concentration en levulose est 0

- Au temps t la concentration en saccharose est a - x
la concentration en glucose est x
la concentration en levulose est x

La vitesse d'inversion au temps t est donnée par la formule :

$$v = dx/dt = k\,(a-x)$$

Lorsque l'on utilise un grand excès d'eau, on peut supposer que la concentration en eau est constante et la vitesse de la réaction ne dépend plus que de la concentration en saccharose ; c'est **une réaction du premier ordre**.

- $\ln (a-x) = kt + cte$; pour $t = 0$ $x = 0$ et $cte = -\ln a$, d'où :

$$\ln a/(a-x) = kt \text{ ou } 1/t \ln a/(a-x) = k \quad (1)$$

$$t_{1/2} = 1/k \ln 2$$

La constante de vitesse k est déterminée par la connaissance de x pour chaque temps t.

On étudiera la marche de cette réaction à l'aide d'un polarimètre, le saccharose étant dextrogyre et le mélange équimoléculaire de glucose et de fructose lévogyre.

Les concentrations sont proportionnelles aux angles de rotation du plan de polarisation d'après la relation :

$\alpha = (\alpha).\mathbf{l}.c$

α angle de rotation du plan de polarisation.

(α) pouvoir rotatoire spécifique (en degrés).

l épaisseur de substance traversée (en dm)

c titre de la solution en $g.cm^{-3}$.

Soit α_i l'angle de rotation au temps initial.

α_t l'angle de rotation au temps t

α_f l'angle de rotation au temps final

C'est-à-dire que, lorsque le saccharose a subi l'inversion, la concentration α est proportionnelle à $\alpha_i - \alpha_f$, la concentration x est proportionnelle à $\alpha_i - \alpha_t$

En portant ces valeurs dans la relation (1) on a :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_i - \alpha_f}{\alpha_t - \alpha_f}$$

II - MODE OPERATOIRE

1 - Utilisation du polarimètre :

Sortir le tube polarimétrique de l'appareil, le tenir verticalement, pour dévisser la bonnette supérieure. **Pour ne pas casser le tube, dévisser l'extrémité en tenant simultanément la partie fixe en résine noire, et non le tube en verre**. Retirer le petit disque de verre, le nettoyer puis le sécher avec du papier Joseph. Rincer l'intérieur du tube, revisser la bonnette, puis recommencer le nettoyage de la deuxième extrémité du tube. Le remplir alors d'eau distillée jusqu'au bord supérieur. Pour fermer le tube et pour éviter d'y enfermer une bulle d'air, faire glisser horizontalement le disque de verre en lui faisant prendre appui sur le bord du tube. Revisser la bonnette et remettre le tube dans l'appareil.

2 - Mesure de α_f

Peser 5,7 g de saccharose dans un bécher de 25 ml. Verser le saccharose dans un ballon jaugé de 50 ml et ajouter 5 ml d'HCl concentré et compléter avec de l'eau distillée. Homogénéiser et transvaser la solution dans un erlen de 100 ml.

Porter au bain-marie pendant 1 heure à 40°C et laisser refroidir.
Remplir le tube polarimétrique avec cette solution et mesurer α_f

3 - Mesure de α_i

Refaire une autre pesée de 5,7 g de saccharose. Verser ce saccharose dans une deuxième fiole de 50 ml en s'y prenant comme précédemment. Ajouter la fiole au trait de repère par addition d'eau distillée uniquement. Homogénéiser la solution avant de faire la mesure de α_i.

4 - Mesure de α_t

Peser 5,7 g de saccharose. Les verser dans la fiole, ajouter 20 ml environ d'eau distillée, homogénéiser le mélange. Verser ensuite 5 ml de HCl concentré, agiter et déclencher le chronomètre. A l'aide de la pissette d'eau distillée, ajuster rapidement au trait de repère, homogénéiser encore une fois la solution. Puis commencer les mesures de α_t. La cinétique doit être suivie pendant 50 minutes environ pour obtenir une bonne quinzaine de points nettement séparés les uns des autres.

REMARQUE : Ne pas oublier de se placer dans la région du zéro pour faire les mesures de α_i, α_f, α_t.

CONSEILS

I - PLAN DE TRAVAIL

On étudiera d'abord la cinétique d'inversion du saccharose.

1°) Peser dès le début de la séance

3 x 5,7 g de saccharose (3 petits béchers sont mis à votre disposition).

2°) Préparer la solution --------> α_f

Dissoudre le sucre dans le bécher et transvaser la solution dans une fiole jaugée de 50 ml à l'aide de l'entonnoir, rincer plusieurs fois le petit bécher et l'entonnoir avec un jet de pissette. Recueillir les eaux de rinçage dans la fiole de 50 ml. Utiliser un minimum d'eau pour ces différentes opérations.

Mettre ensuite 5 ml HCl concentré.

Compléter à 50 ml avec H_2O

Bien agiter pour homogénéiser.

Transvaser dans un erlenmeyer que l'on placera à 40°C en prenant soin de le boucher.

3°) Préparer le tube polarimétrique :

- le laver à grande eau ;
- laver et essuyer avec du papier Joseph les rondelles de verre sans y laisser d'empreintes
- boucher une extrémité du tube avec une rondelle et bonnette.

4°) Préparer comme précédemment la solution --------> α_i (**sans acide**)

5°) Transvaser dans le tube, boucher, placer dans le polarimètre.
Lire α_i (utilisation de l'appareil expliqué en T.P.)

6°) Nettoyer et préparer de nouveau le tube polarimétrique.

7°) Préparer la solution --------> α_t

Attention : déclencher le chrono lorsque vous verser les 5 ml d'acide. A partir de ce moment, vous avez 3 mn pour :

- compléter à 50 ml – agiter - transvaser dans le tube - faire la première lecture à 3 mn

Ensuite à 6 mn, 9 mn....

- Ne pas arrêter le chrono pendant 30 mn
- Ne pas toucher au tube pendant 30 mn

8) Réaliser l'étude générale (Loi de BIOT - Aditivité des rotations)

Oral : Caractérisation des sucres

Les sucres réducteurs donnent des test positifs au réactifs de Tollens et de Fehling.
Faire les tests suivants avec les trois sucres Glucose, Fructose et Saccharose. Conclure

4-1) Test de Tollens :

- Dans un tube a essais verser 2 mL de solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ à 0,1 mol.L-1.
- Ajouter goutte à goutte avec une pipette Pasteur une solition d'ammoniaque 2 $mol.L^{-1}$.
- Les premières gouttes provoquent l'apparition d'un précipité blanc.
- Bien agiter après chaque adition.
- Le précipité doit se re-dissoudre au bout de quelques gouttes. On ne doit pas ajouter trop d'ammoniaque.
- Pour vérifier ajouter très peu de $AgNO_3$, le précipité doit réapparaître.
- Ajouter alors goutte à goutte la solution d'amoniaque pour être juste à la re-dissolution.
- Le réactif de Tollens est près.
- Ajouter une goutte de la solution à tester et mettre au bain Marie.
- On observe la formation d'un miroir d'Argent.

4-2) Test de Fehling :

- Dans un tube à essais verser 1 mL de solution de Fehling A et 1 mL de solution de Fehling B.
- Ajouter une goutte de la solution à tester et mettre au bain Marie.
- On observe l'apparition d'un précipité rouge brique d'oxyde de Cuivre (I) : Cu_2O